

7



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 42 32 194 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 F 2/18  
C 08 F 4/00  
C 08 F 4/40  
C 08 F 20/00  
// C 08 F 4/32,4/04

21 Aktenzeichen: P 42 32 194.8  
22 Anmeldetag: 25. 9. 92  
43 Offenlegungstag: 31. 3. 94

DE 42 32 194 A 1

71 Anmelder:  
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

72 Erfinder:  
Rauch, Hubert, 6108 Weiterstadt, DE; Arndt, Peter  
Joseph, Dr., 6104 Seeheim-Jugenheim, DE;  
Brümmer, Heinz-Dieter, Dr., 6104  
Seeheim-Jugenheim, DE; Hörtinger, Bernd, 6104  
Seeheim-Jugenheim, DE

54 Verfahren zur Verringerung des Restmonomerengehaltes bei der Herstellung von Perlpolymerisaten

57 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten durch Suspensions-Perlpolymerisation von Vinylmonomeren in Wasser als Suspensionsmedium mit verringertem Restmonomerengehalt, wozu die Polymerisation in Gegenwart der für das Polymerisationsverfahren bekannten und notwendigen Zusätze, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei in Stufe 1 mit üblichen, monomerlöslichen Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen über 70 Grad C und in Stufe 2 durch Zugabe eines wasserlöslichen Redoxinitiatorsystems bei Temperaturen von 70 Grad C und darüber polymerisiert wird.

DE 42 32 194 A 1

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Perlpolymerisaten durch radikalinduzierte Polymerisation von Vinylmonomeren mit verbesserter Endpolymerisation.

## Stand der Technik

Perlpolymerisate verschiedener Polymerer, wie sie bei der Perlpolymerisation der entsprechenden Monomeren, einem Spezialfall der Suspensionspolymerisation, anfallen, haben in der Technik mannigfache Verwendung. Polystyrolperlen und Perlpolymerisate von Polymethylmethacrylat und weiteren Polymerisaten auf Methacrylat-Basis werden zur Herstellung von Spritzgußteilen und anderen Formteilen eingesetzt. Perlpolymerisate aus Methacrylatpolymeren finden Anwendung u. a. auch in der Dentaltechnik, als Lackrohstoffe, als Ionenaustauscher.

Die Perlpolymerisation, auch als Suspensionspolymerisation bezeichnet, ist ein Polymerisationsverfahren, bei dem das Monomere, in dem die zur Polymerisation notwendigen Hilfsstoffe wie Initiatoren und Regler gelöst sind, als disperse Phase durch Einwirkung mechanischer Kräfte, insbesondere durch Rührung in einem Nichtlösemittel, der kontinuierlichen Phase, in kugelförmiger Form verteilt sind. Man verwendet als kontinuierliche Phase, von wenigen Spezialfällen abgesehen, Wasser.

Zum Unterschied von der Emulsionspolymerisation sind die bei der Perlpolymerisation eingesetzten Polymerisationsinitiatoren monomerenlöslich und wasserunlöslich. Verwendet werden als Starter vor allem Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Azoverbindungen. Zur Erreichung einer möglichst vollständigen Polymerisation können, wenn gegen Ende der Umsetzung die Temperatur gesteigert wird, Radikalbildner mit hohen Zerfallstemperaturen zugesetzt werden. Die Initiierung nach Art einer Redoxpolymerisation ist bei der Perlpolymerisation wenig üblich und führt zu kleinteiligem, emulsionsartigem Polymerisat (Rauch-Puntigam/Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag, 1967, 208—211; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, 4. Auflage, Band 19, 125—127). Nach der DE-A 24 54 789 werden so durch Zusatz von  $\text{Fe}^{2+}$ -,  $\text{Ti}^{3+}$ -, oder  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen während des Polymerisationszulaufs annähernd kugelförmige Polymerperlen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von weniger als 20  $\mu$  bei der Mischpolymerisation einer ungesättigten Carbonsäure und eines Vernetzungsmittels erhalten.

Ein Problem bei der Herstellung von Suspensionspolymerisaten ist, daß abhängig von der Monomerenart bzw. den Comonomeren im Gemisch und den gewählten und optimalen Polymerisationsbedingungen, doch noch Monomerreste übrigbleiben, die trotz ihrer relativ geringen Menge, d. h. ca. 1 bis 10 000 ppm bezogen auf das Polymerisat, Geruchsprobleme bei der Verwendung des Polymerisates oder/und Kontaminationsprobleme bei der Aufarbeitung der wäßrigen Phase verursachen. In der DE-OS 36 31 070 wird vorgeschlagen, nach der Durchführung der Suspensionspolymerisation eine Wasserdampfdestillation auszuschließen, um geruchsbildende und toxische Stoffe aus der Polymersuspension zu entfernen.

## Aufgabe und Lösung

Dieser Vorschlag kann nicht als Lösung zur Entsorgung von Restmonomeren angesehen werden, da diese hierbei nur auf eine andere Ebene verlagert wird.

Die Lösung der Aufgabe, Verringerung des Restmonomeregehalts bei der Perlpolymerisation, besteht nach der Erfindung darin, an die nach Verfahren des Standes der Technik durchgeführte Perlpolymerisation, eine Endpolymerisation mittels wasserlöslicher Redoxinitiatoren anzuschließen. Durch diese Maßnahme lassen sich die Restmonomeregehalte in der Polymersuspension überraschenderweise unter deren Nachweisgrenzen absenken.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten durch Suspensions-Perlpolymerisation von Vinylmonomeren in Wasser als Suspensionsmedium, dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation in Gegenwart der für das Polymerisationsverfahren bekannten und notwendigen Zusätze, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei in

Stufe 1 mit üblichem, monomerlöslichem Polymerisationsinitiator bei Temperaturen von 70 Grad C und darüber und in

Stufe 2 durch Zugabe eines wasserlöslichen Redoxinitiatorsystems bei Temperaturen unter 70 Grad C polymerisiert wird.

Als wasserlösliche Redoxinitiatorsysteme können solche eingesetzt werden, deren Komponenten alle anorganische Verbindungen sind oder solche, deren Komponenten alle organische Verbindungen sind. Auch Systeme mit anorganischen und organischen Komponenten sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Das Verfahren hat vor allem Bedeutung für die Herstellung von Perlpolymerisaten, die überwiegend aus Estern der Acryl- bzw. der Methacrylsäure bestehen, und insbesondere für die Endpolymerisation von, gegenüber den Alkylestern der Acryl- bzw. Methacrylsäure, relativ hydrophileren Comonomeren.

## Durchführung der Erfindung

Die kontinuierliche Phase ist im allgemeinen Wasser. Als zur Polymerisation geeignete Monomere kommen

daher primär schwerlösliche bis wasserunlösliche, radikalisch polymerisierbare Monomere in Frage. Dies trifft z. B. für Styrol und substituierte Styrole, Vinylester von Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Ester der Acryl- und der Methacrylsäure, daneben für Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylcarbazol zu.

Das Verhältnis von wäßriger zur Monomerenphase beträgt meist 1 : 1 bis 4 : 1, vor allem 1,5—2,0 : 1.

Das wichtigste Monomere für Acrylharzperlen ist der Methacrylsäuremethylester. Werden andere Alkylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure polymerisiert, so erhält man — je nach Erweichungspunkt — weiche bis klebrige Perlen, weshalb man sie oft nur als Comonomere neben anderen Derivaten der Acryl- und/oder Methacrylsäure, wie Säuren, Amiden oder Nitrilen verwendet.

Als hydrophobe Comonomere zum Methacrylsäuremethylester kommen insbesondere die Ester der Methacrylsäure mit C<sub>2</sub> bis C<sub>24</sub>-Alkoholen und die Ester der Acrylsäure mit C<sub>1</sub> bis C<sub>24</sub>-Alkoholen in Betracht. Technisch häufig verwendete Comonomere sind beispielsweise Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, iso- und n-Butylmethacrylat.

Weiter können die Acrylharzperlpolymerisate noch mit weiteren Acryl- oder Methacryl-Monomeren, wie z. B. Phenylester, Benzylester und gegebenenfalls substituierten Amiden der Acryl- und/oder der Methacrylsäure, Methacrylnitril und/oder Acrylnitril, ferner mit Styrol und dessen Derivaten, sowie mit Vinylcarbonsäureestern, wie Vinylacetat, und gegebenenfalls mit weiteren, radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomeren aufgebaut sein.

Als hydrophilisierende Komponenten kommen beim Perlenaufbau z. B. hydroxylgruppenhaltige Monomere in Betracht. Genannt seien z. B. Hydroxyalkylester der Acryl- bzw. der Methacrylsäure, vor allem die  $\beta$ -Hydroxyethyl- bzw. -propylester, wie  $\beta$ -Hydroxyethylmethacrylat oder  $\beta$ -Hydroxy-propylacrylat, aber auch die  $\omega$ -Hydroxyalkylester dieser Säuren, wie z. B. 4-Hydroxybutylacrylat.

Daneben kann das Perlpolymerisat noch mit vernetzenden Monomeren, d. h. Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Gruppen im Molekül, wobei als reaktive Gruppen insbesondere die Vinyl-, Vinyliden-, die Amidmethylol-, Amidmethylolethergruppen in Frage kommen, aufgebaut sein. Genannt seien dazu die Acryl- und Methacrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen, wie Glykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Methylenbis(meth)acrylamid, ferner Allylverbindungen wie Allylmethacrylat, Allylmethacrylamid, Triallylcyanurat u. ä. Diese Monomeren sind dann in der Regel in geringen Mengen, beispielsweise in 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren, in dem Perlpolymerisat eingebaut.

Mit diesen genannten Monomeren lassen sich in bekannter Weise mit den dazu üblichen, in der Monomerphase löslichen Initiatoren, wie z. B. Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Azoverbindungen, bei Temperaturen von 70 Grad C und darüber, vor allem über 80 Grad C, die entsprechenden Suspensions-Perlpolymersate herstellen.

Dabei können Monomere in zwar geringen, aber in bei der Aufarbeitung erheblich störenden Mengen, bei der Polymerisation nicht eingebaut werden, so daß sie als niedrigsiedende Verbindungen im Reaktionsansatz vor allem in der Wasserphase verbleiben. Diese können für lästige Geruchsprobleme im Reaktionsprodukt oder insbesondere auch bei der Aufarbeitung der Wasserphase für Emissionsprobleme des Abwassers oder der Abluft sorgen.

Gegebenenfalls abhängig von den Copolymerisationsparametern und/oder von den Wasserlöslichkeiten der einzelnen Monomeren, die meist als Gemische zur Herstellung der verschiedenen Perlpolymersationsprodukte eingesetzt werden, finden sich Restmonomergehalte in der wäßrigen Phase von < 1 ppm bis zu einigen Tausend ppm. Während Methylmethacrylat unter den üblichen Bedingungen der Perlpolymerisation praktisch vollständig polymerisiert wird — Restmonomergehalte < 1 ppm — sind bei Ethylacrylat z. B. als Comonomeren von Methylmethacrylat noch ca. 100 ppm Restmonomeres in der Wasserphase feststellbar. Bei der Herstellung von Perlpolymersaten mit  $\beta$ -Hydroxypropylacrylat als Comonomerem, enthält die Wasserphase beispielsweise noch etwa 2000 bis 4000 ppm dieses Monomeren.

Erfindungsgemäß wird nach der Perlpolymerisation der Reaktionsmischung ein wasserlösliches Redoxinitiatorsystem bei Temperaturen unter 80 Grad C zugesetzt und bei Temperaturen unter 70 Grad C, vor allem bei Temperaturen von 30 bis 70 Grad C, insbesondere bei 40 bis 60 Grad C, noch einige Stunden, vor allem etwa 2 bis 24 Stunden weiterpolymerisiert.

Die erfindungsgemäß in zweiter Stufe einzusetzenden Redoxinitiatorsysteme sind Kombinationen aus oxidierenden und reduzierenden Verbindungen und als solche zur Initiierung von radikalischen Polymerisationen bekannt.

Wasserlösliche Redoxinitiatorsysteme, mit denen die Restmonomergehalte der Perlpolymerisationssysteme drastisch, z. T. unter die Nachweisgrenze der jeweiligen Monomeren abgesenkt werden können, enthalten vorzugsweise Übergangsmetalle, wie vor allem Fe<sup>2+</sup>-Verbindungen, gegebenenfalls auch Co<sup>2+</sup>-Verbindungen, neben den wasserlöslichen Perverbindungen, wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Ammoniumperoxodisulfat (APS) und den Reduktionsmitteln, wie insbesondere Disulfit oder Dithionit oder Sulfit oder Thiosulfat, die vor allem in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Allen Redoxinitiatoren ist gemeinsam, daß bei der Reaktion ihrer Einzelkomponenten Radikale gebildet werden, die die Polymerisation der Monomeren, in dem erfindungsgemäßen Verfahren der nicht mehr perlpolymersierenden Restmonomeren, zu Makromolekülen, praktisch bis zum vollständigen Umsatz initiieren.

Das Verfahren zur erfindungsgemäßen Endpolymerisation von Restmonomeren bei der Herstellung von Perlpolymersaten, insbesondere von Acrylharzperlen, wird vorzugsweise mit, d. h. in der Perlsuspension durchgeführt, wodurch das sich bildende Restpolymerisat möglicherweise auf den Perlen gebildet oder niedergeschlagen wird, aber jedenfalls mit dem Perlpolymerisat von der Wasserphase abgetrennt wird.

Die zweite Polymerisationsstufe kann auch nach vorhergehender Perlpolymersatabtrennung in dem perlfreien Wasser durchgeführt werden, wodurch ein praktisches Monomeren-freies Wasser, das gegebenenfalls zur weiteren Reinigung noch weiter behandelt werden muß, erhalten wird.

Für die Initiierung der Monomeren-Endpolymerisation werden das wasserlösliche Oxidationsmittel (Perver-

bindung) und das wasserlösliche Reduktionsmittel des Redoxinitiatorsystems in Mengen von je etwa 0,03 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-% bezogen auf die Wasserphase eingesetzt. Die vorteilhaft mitverwendete Übergangsmetallverbindung wird in Mengen von etwa 0,0005 bis 0,005 Gew.-% bezogen auf die Perlsuspension eingesetzt. Ein sehr effektives Redoxinitiatorsystem in dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die

5 Komponenten Ammoniumpersulfat, Natriumdisulfit und Eisen-II-Sulfat und diese vorwiegend in den Gewichtsverhältnissen 1 : 1 — 2 : 0,05 — 0,02. Wie aus den Beispielen hervorgeht, lassen sich mit Redoxinitiatorsystemen, die organische Redox-Komponenten enthalten, wie z. B. das System tert-Butylhydroperoxid — Hydroxymethansulfinsaures-Natrium, die Restmonomergehalte in einer der Stufe der Perlpolymerisation nachgeschalteten Polymerisationsstufe, ebenfalls drastisch senken.

10 Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Daraus sind zu ersehen die Restmonomergehalte der Perlpolymerisationsansätze und die Effektivitäten von Redoxinitiatorsystemen bei der Polymerisation der Restmonomeren in der zweiten Polymerisationsstufe. Diese wird vorteilhaft mit der Perlsuspension durchgeführt, kann aber auch, wie ebenfalls beispielhaft gezeigt, mit der perlfreien Wasserphase erfolgen.

#### 15 Beispiele

##### Beispiel 1

Eine in bekannter Weise durch Perlpolymerisation der Monomeren Isobutylmethacrylat (M1), 2-Ethylhexyl-

20 acrylat (M2) und 2-Hydroxypropylacrylat (M3) hergestellte Perlsuspension (ca. 39% Feststoff), enthält nach Polymerisationsende in der Wasserphase folgende Restmonomergehalte (Remo):

0,6 ppm Isobutylmethacrylat  
 < 0,5 ppm 2-Ethylhexylacrylat und  
 3800,0 ppm 2-Hydroxypropylacrylat.

25 Nach Zugabe von  
 24,5 g Ammoniumperoxidisulfat (APS)  
 34,3 g Natriumdisulfit und  
 0,245 g Eisen-II-Sulfat zu

40 kg o. g. Perlsuspension bei 60 Grad C und 2- bzw. 24stündiger Endpolymerisation während der Abkühlzeit des

30 Ansatzes zwischen 60 und 30 Grad C und anschließender Polymerisatabtrennung werden in der Wasserphase die in Tabelle 1 aufgeführten Restmonomerenwerte erhalten.

##### Beispiel 2

35 Man verfährt wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei 60 Grad C

12,3 g Ammoniumperoxidisulfat,  
 18,4 g Natriumdisulfat und  
 0,245 g Eisen-II-Sulfat zugegeben werden.  
 Restmonomergehalte in Tabelle 1.

##### 40 Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei 60 Grad C,

7,4 g tert.-Butylhydroperoxid und anschließend innerhalb von 15 Minuten,  
 45 7,4 g Natriumhydroxymethansulfinat-dihydrat, gelöst in 1 l Wasser, zugegeben werden.  
 Restmonomergehalte in Tabelle 1.

##### Beispiel 4

50 Man verfährt wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei 60 Grad C

2,5 g tert.-Butylhydroperoxid und anschließend innerhalb von 15 Minuten  
 2,5 g Natriumhydroxymethansulfinat-dihydrat, gelöst in 1 l Wasser, zugegeben werden.  
 Restmonomergehalte in Tabelle 1.

##### 55 Beispiel 5

Eine analog Beispiel 2 hergestellte Perlsuspension enthält als Restmonomere

< 1 ppm Isobutylmethacrylat,  
 < 1 ppm 2-Ethylhexylacrylat und  
 60 1900 ppm 2-Hydroxypropylacrylat.

Nach der Polymerisatabtrennung werden durch Zugabe von  
 28,8 g Ammoniumperoxidisulfat,  
 40,3 g Natriumdisulfit und  
 0,29 g Eisen-II-Sulfat zu

65 28,8 kg Filtrat (perlfreie Wasserphase) bei Raumtemperatur endpolymerisiert.  
 Restmonomergehalt nach 24 Stunden Reaktionszeit siehe Tabelle 1.

## Beispiel 6

Eine analog Beispiel 1 hergestellte Perlsuspension enthält nach Polymerisationsende in der Wasserphase als Restmonomere

845 ppm Isobutylmethacrylat,  
7 ppm 2-Ethylhexylacrylat und  
3274 ppm 2-Hydroxypropylacrylat.

Nach Zugabe von

3,4 kg Ammoniumperoxidisulfat,  
4,8 kg Natriumdisulfit und  
34,0 g Eisen-II-Sulfat zu

5160 kg o.g. Perlsuspension bei 60 Grad C, 4stündiger Endpolymerisation während der Abkühlzeit des Ansatzes zwischen 60 Grad C und 30 Grad C und anschließender Polymerisationsabtrennung werden in der Wasserphase die in Tabelle 1 aufgeführten Restmonomerenwerte erhalten.

## Beispiel 7

Eine in bekannter Weise durch Perlpolymerisation der Monomeren Methylmethacrylat (M4) und Ethylacrylat (M5) hergestellte Perlsuspension (ca. 40% Feststoff), enthält nach Polymerisationsende in der Wasserphase als Restmonomere

< 1 ppm Methylmethacrylat und  
90 ppm Ethylacrylat.

Nach der Polymerisationsabtrennung werden durch Zugabe von

60,0 g Ammoniumperoxidisulfat,  
84,0 g Natriumdisulfit und  
0,6 g Eisen-II-Sulfat zu

60 kg Filtrat (perlfreie Wasserphase) bei Raumtemperatur endpolymerisiert.

Restmonomerengehalt nach 24 Stunden Reaktionszeit siehe Tabelle 2.

## Beispiel 8

Eine analog Beispiel 7 hergestellte Perlsuspension enthält nach Polymerisationsende in der Wasserphase als Restmonomere

10 ppm Methylmethacrylat und  
530 ppm Ethylacrylat.

Nach Zugabe von

2,9 kg Ammoniumperoxidisulfat,  
4,1 kg Natriumdisulfit und  
29,0 g Eisen-II-Sulfat zu

4960 kg o. g. Perlsuspension bei 55 Grad C, 5stündiger Endpolymerisation während der Abkühlzeit des Ansatzes zwischen 55 und 29 Grad C und anschließender Polymerisationsabtrennung werden in der Wasserphase die in Tabelle 2 aufgeführten Restmonomerenwerte erhalten.

## Beispiel 9

Eine analog Beispiel 7 hergestellte Perlsuspension enthält nach Polymerisationsende in der Wasserphase als Restmonomere

20 ppm Methylmethacrylat und  
520 ppm Ethylacrylat.

Nach Zugabe von

1,45 kg Ammoniumperoxidisulfat,  
2,05 kg Natriumdisulfit und  
29,00 g Eisen-II-Sulfat zu

4960 kg o. g. Perlsuspension bei 55 Grad C, 2stündiger Endpolymerisation während der Abkühlzeit des Ansatzes zwischen 55 und 32 Grad C und anschließender Polymerisationsabtrennung werden in der Wasserphase die in Tabelle 2 aufgeführten Restmonomerenwerte erhalten.

TABELLE 1

Beisp.	Zugabe von Redoxinitiator (bzgl. auf Wasser-Phase)	Remo (ppm)			Bestimmung nach
		M1	M2	M3	
1	ohne Zugabe 0,1 % APS + 0,14 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur Perlsuspension	0,6 < 0,2 n.b.	< 0,5 < 0,5 n.b.	3 800 < 10 < 10	2 Stunden Reaktionszeit 24 Stunden Reaktionszeit
2	ohne Zugabe 0,05 % APS + 0,075 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur Perlsuspension	0,6 < 0,2 n.b.	< 0,5 < 0,5 n.b.	3 800 90 75	2 Stunden Reaktionszeit 24 Stunden Reaktionszeit
3	ohne Zugabe 0,03 % Na-hydroxymethylsulfonat-dihydrat + 0,03 % tert. Butylhydroperoxid zur Perlsuspension	0,6 < 0,2 n.b.	< 0,5 < 0,5 n.b.	3 800 490 320	2 Stunden Reaktionszeit 24 Stunden Reaktionszeit
4	ohne Zugabe 0,01 % Na-hydroxymethylsulfonat-dihydrat + 0,01 % tert. Butylhydroperoxid zur Perlsuspension	0,6 0,3 n.b.	< 0,5 < 0,5 n.b.	3 800 1 600 1 600	2 Stunden Reaktionszeit 24 Stunden Reaktionszeit
5.	ohne Zugabe 0,1 % APS + 0,14 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur perlfreien Wasser-Phase	< 1 < 1	< 1 < 1	1 900 < 1	24 Stunden Reaktionszeit
6	ohne Zugabe 0,1 % APS + 0,14 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur Perlsuspension	845 0	7 15	3 274 23	4 Stunden Reaktionszeit

\* n.b. bedeutet nicht bestimmt

TABELLE 2

Beisp.	Zugabe von Redoxinitiator (bzgl. auf Wasser-Phase)	Remo (ppm)		Bestimmung nach
		M4	M5	
7	ohne Zugabe 0,1 % APS + 0,14 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur perlfreien Wasser-Phase	< 1 < 1	90 < 1	24 Stunden Reaktionszeit
8	ohne Zugabe 0,1 % APS + 0,14 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ + 0,001 % $\text{FeSO}_4$ zur Perlpolymersisation	10 10	530 10	5 Stunden Reaktionszeit
9	ohne Zugabe 0,05 % APS + 0,07 % $\text{Na}_2\text{SO}_5$ + $\text{FeSO}_4$ zur Perlsuspension	20 20	520 173	2 Stunden Reaktionszeit

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perlpolymerisaten durch Suspensions-Perlpolymerisation von Vinylmonomeren in Wasser als Suspensionsmedium,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation in Gegenwart der für das Polymerisationsverfahren bekannten und notwendigen Zusätze, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei in  
Stufe 1 mit üblichen, monomerlöslichen Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen von 70 Grad C und  
10 darüber und in  
Stufe 2 durch Zugabe eines wasserlöslichen Redoxinitiatorsystems bei Temperaturen unter 70 Grad C polymerisiert wird.  
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem der Stufe 2 aus anorganischen Komponenten aufgebaut ist.  
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem Übergangsmetallverbindungen enthält.  
15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem aus den Komponenten Ammoniumpersulfat, Natriumdisulfit und Eisen-II-Sulfat besteht.  
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem aus organischen Komponenten aufgebaut ist.  
20 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Redoxinitiatorsystem aus den Komponenten tert-Butylhydroperoxid und Hydroxymethansulfinsaures-Natrium besteht.  
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Perlpolymerisation überwiegend mit Acryl- und Methacrylverbindungen als Vinylmonomeren durchgeführt wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



<p>94-110213/14 ROEHM GMBH 92.09.25 92DE-4232194 (94.03.31) C08F 2/18, 4/00, 4/40, 20/00 Polymer beads with low residual monomer content - are prep'd. in two step process using water soluble redox system. C94.051007 Admnl. Data: RAUCH H, ARNDT P J, BRUEMMER H, HOERTINGER B</p>	<p>A14 E14 (E12) ROHG 92.09.25 *DE 4232194-A1 92.09.25 92DE-4232194 (94.03.31) C08F 2/18, 4/00, 4/40, 20/00 Polymer beads with low residual monomer content - are prep'd. in two step process using water soluble redox system. C94.051007 Admnl. Data: RAUCH H, ARNDT P J, BRUEMMER H, HOERTINGER B</p>	<p>A(3-A3, 9-A, 10-B5) E(10-A4A, 10-A9C, 31-E, 33-C, 35, 35-U4) PREFERRED PROCESS (II) is acryl and methacryl cpds. (III) contains inorganic components, pref.a transition metal cpd. and ammonium persulphate, sodium disulphite and iron (II) sulphate. (III) consists of organic components, pref. t-butyl hydroperoxide and sodium hydroxy methane sulphonic acid.</p>
<p>Prepn. of polymer beads (I) by suspension polymerisation of vinyl monomers (II) in water is claimed. The polymerisation is carried out in the presence of known additives necessary for polymerisation in two steps: (1) using conventional monomer soluble polymerisation initiators at 70°C and above and (2) addn. of a water soluble redox initiator system (III) at a temp. of or less than 70°C. USE (1) are useful as raw materials for paint, ion exchange materials and for use in dentistry.</p>	<p>EXAMPLE A suspension of polymer beads in water (39% solids content) prep'd. by conventional suspension polymerisation had residual monomer contents in the aq. phase of 0.6 ppm isobutyl methacrylate, less than 0.5 ppm 2-ethylhexyl acrylate and 38,000 ppm 2-hydroxypropylacrylate. After addn. of ammonium peroxide disulphate (24.5g), sodium disulphite (34.3g) and iron (II) sulphate (0.245g) to the suspension (40 kg) at 60°C, the residual monomer contents were less than 0.5ppm isobutyl methacrylate and 2-ethyl hexyl acrylate and less than 10 ppm 2-hydroxy propyl acrylate after 2 hrs. (8pp2370HWDwgNo0/0)</p>	<p>ADVANTAGE The process produces (I) with a lower residual monomer content than prior art.</p>

DE4232194-A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**